

PCT/JF00/04684

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

14.08.00	
REC'D	25 AUG 2000
W.L.	PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application: 1999年 7月13日

出 願 番 号

Application Number: 平成11年特許願第199006号

出 願 人

Applicant(s): 住友大阪セメント株式会社

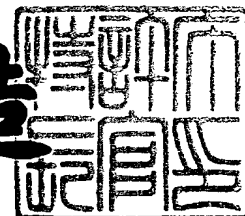
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 7月28日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3060027

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 PH110521  
 【提出日】 平成11年 7月13日  
 【あて先】 特許庁長官殿  
 【国際特許分類】 C04B 28/00  
 【発明者】

---

【住所又は居所】 千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セメント株式  
 会社 建材事業部内

【氏名】 内田 清彦

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セメント株式  
 会社 建材事業部内

【氏名】 潮田 博夫

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セメント株式  
 会社 建材事業部内

【氏名】 小澤 聡

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セメント株式  
 会社 建材事業部内

【氏名】 島田 保彦

【特許出願人】

【識別番号】 000183266

【氏名又は名称】 住友大阪セメント株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065215

【弁理士】

【氏名又は名称】 三枝 英二

【電話番号】 06-6203-0941

【選任した代理人】

【識別番号】 100076510

【弁理士】

【氏名又は名称】 掛樋 悠路

【選任した代理人】

【識別番号】 100086427

---

【弁理士】

【氏名又は名称】 小原 健志

【選任した代理人】

【識別番号】 100090066

【弁理士】

【氏名又は名称】 中川 博司

【選任した代理人】

【識別番号】 100094101

【弁理士】

【氏名又は名称】 館 泰光

【選任した代理人】

【識別番号】 100099988

【弁理士】

【氏名又は名称】 斎藤 健治

【選任した代理人】

【識別番号】 100105821

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100099911

【弁理士】

【氏名又は名称】 関 仁士

【選任した代理人】

【識別番号】 100108084

【弁理士】

【氏名又は名称】 中野 睦子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001616

---

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9705376

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】水硬性組成物成形体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】水硬性粉体、該水硬性粉体の平均粒径の  $1/10$  以下の平均粒径を有する非水硬性粉体、成形性改良剤、加工性改良剤及び増粘剤を含む水硬性組成物を押出成形し、養生硬化させて得られた成形体の表面に、金属皮膜又は金属化合物皮膜を設けてなる水硬性組成物成形体。

---

【請求項 2】水硬性組成物が、水硬性粉体 40～80 重量%、該水硬性粉体の平均粒径の  $1/10$  以下の平均粒径を有する非水硬性粉体 10～50 重量%及び成形性改良剤 10～20 重量%からなる混合粉体 100 重量部、加工性改良剤 2～9 重量部、及び増粘剤 0.5～5 重量部を含有するものである請求項 1 に記載の水硬性組成物成形体。

【請求項 3】加工性改良剤が、酢酸ビニル樹脂、酢酸ビニルアクリル共重合体樹脂、酢酸ビニルベオバ共重合体樹脂、酢酸ビニルマレート共重合体樹脂、酢酸ビニルエチレン共重合体樹脂、酢酸ビニルエチレン塩化ビニル共重合体樹脂、アクリル共重合体樹脂、アクリルスチレン共重合体樹脂、アクリルシリコン共重合体樹脂、酢酸ビニルベオバ 3 元共重合体樹脂及びエポキシ樹脂から選ばれた少なくとも 1 種類の樹脂である請求項 1 又は 2 に記載の水硬性組成物成形体。

【請求項 4】成形性改良剤がタルクである請求項 1～3 のいずれかに記載の水硬性組成物成形体。

【請求項 5】金属皮膜又は金属化合物が、湿式めっき、溶射めっき、真空蒸着、スパッタリング、化学蒸着、イオンプレーティング又は活性化反応性蒸着法によって形成されたものである請求項 1～4 のいずれかに記載の水硬性組成物成形体。

【請求項 6】成形体の養生方法が、自然養生、蒸気養生又はオートクレーブ養生である請求項 1～5 のいずれかに記載の水硬性組成物成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水硬性組成物成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来から機械部品用材料としては、その優れた種々の材料特性を生かして金属材料が幅広く利用されているが、近年では技術の進歩により機械部品に対するニーズも高まり、金属材料の欠点を補うべく、焼結セラミックス、プラスチック等の非金属材料を用いた機械部品も多く利用されている。

---

【0003】

しかしながら、技術革新が進む中で、従来の材料では、多様なニーズに全て対応できないのが現状であり、新たな特性を有する機械部品に使用できる材料が求められている。

【0004】

この様な要望に応えるために、新たな材料が開発されており、水硬性組成物により高強度の硬化体を形成し、これを機械部品に適用する技術も各種開示されている。例えば、特開昭61-215239号公報には、セメント質物質と超微粉、高性能減水剤、水及び骨材とを主成分とする組成物より形成された超高強度モルタル、コンクリートが開示されている。また、特開昭62-52157号公報には、セメント質配合物に金属粒子を含有させて得られる高強度硬化体が記載され、特開平3-137047号公報には、セメント質物質とポリマーとを複合したものが記載されている。しかしながら、これらの硬化体については、セメント質硬化体の脆性、加工性の問題から実用化されるには至っていない。

【0005】

この様な問題点を解決すべく、本発明者らは種々研究を行った結果、水硬性粉体と、水硬性粉体の平均粒径より1桁以上小さい平均粒子径を有する非水硬性粉体、加工性改良材、成形性改良剤等とを組み合わせた水硬性組成物を用いて得られる成形体は、紙送りローラー部品等の機械部品として使用可能な優れた特性を有することを見出し、既に特許出願を行った（特願平11-28137号、特願平11-59310号）。

【0006】

しかしながら、これらの水硬性組成物の硬化体は、より高い耐摩耗性が要求される機械部品へ適用するためには、表面硬度を更に向上させる必要がある。また、機械部品に対するニーズは、耐摩耗性の他に、例えば導電性、磁気特性、電磁波遮断性、熱遮断性等多岐に亘っており、従来の水硬性組成物成形体ではこれらを満足させることは不可能である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の主な目的は、水硬性組成物から得られる硬化体に、機械加工性能と耐摩耗性を同時に付与し、耐摩耗性が要求される部位にも適用可能であって、しかも成形加工が容易な水硬性組成物成形体を提供することにある。

【0008】

本発明のその他の目的は、該水硬性組成物から得られる成形体に、必要に応じて、更に、導電性、電磁波遮蔽性、光学特性、熱遮蔽性、装飾性等の各種特性を付与することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記した如き課題を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、水硬性粉体、該水硬性粉体の平均粒径の10分の1以下の平均粒径を有する非水硬性粉体、成形性改良剤、加工性改良剤及び増粘剤を含む水硬性組成物は、押出成形性に優れたものであり、これを押出成形した後、養生硬化させて得られる成形体は、優れた加工性、寸法安定性等を有するものとなり、この成形体の表面に金属皮膜又は金属化合物皮膜を形成することによって、優れた機械加工性能と同時に、耐摩耗性も向上した成形体を得ることができ、更に、形成する金属皮膜又は金属化合物皮膜の種類を選択することによって、該成形体に、導電性、磁気特性、電磁波遮断性、熱遮断性等の各種の特性を付与することも可能となることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

【0010】

即ち、本発明は、下記の水硬性組成物成形体を提供するものである。

1. 水硬性粉体、該水硬性粉体の平均粒径の1/10以下の平均粒径を有する非

水硬性粉体、成形性改良剤、加工性改良剤及び増粘剤を含む水硬性組成物を押出成形し、養生硬化させて得られた成形体の表面に、金属皮膜又は金属化合物皮膜を設けてなる水硬性組成物成形体。

2. 水硬性組成物が、水硬性粉体 40～80 重量%、該水硬性粉体の平均粒径の 1/10 以下の平均粒径を有する非水硬性粉体 10～50 重量%及び成形性改良剤 10～20 重量%からなる混合粉体 100 重量部、加工性改良剤 2～9 重量部、及び増粘剤 0.5～5 重量部を含有するものである上記項 1 に記載の水硬性組成物成形体。

3. 加工性改良剤が、酢酸ビニル樹脂、酢酸ビニルアクリル共重合体樹脂、酢酸ビニルベオバ共重合体樹脂、酢酸ビニルマレート共重合体樹脂、酢酸ビニルエチレン共重合体樹脂、酢酸ビニルエチレン塩化ビニル共重合体樹脂、アクリル共重合体樹脂、アクリルスチレン共重合体樹脂、アクリルシリコン共重合体樹脂、酢酸ビニルベオバ 3 元共重合体樹脂及びエポキシ樹脂から選ばれた少なくとも 1 種類の樹脂である上記項 1 又は 2 に記載の水硬性組成物成形体。

4. 成形性改良剤がタルクである上記項 1～3 のいずれかに記載の水硬性組成物成形体。

5. 金属皮膜又は金属化合物が、湿式めっき、溶射めっき、真空蒸着、スパッタリング、化学蒸着、イオンプレーティング又は活性化反応性蒸着法によって形成されたものである上記項 1～4 のいずれかに記載の水硬性組成物成形体。

6. 成形体の養生方法が、自然養生、蒸気養生又はオートクレーブ養生である上記項 1～5 のいずれかに記載の水硬性組成物成形体。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明では、成形体を製造するための水硬性組成物として、水硬性粉体、非水硬性粉体、成形性改良剤、加工性改良剤及び増粘剤を含む組成物を用いる。

【0012】

以下、本発明で用いる水硬性組成物に配合する各成分、及び該組成物による成形体の製造方法について説明する。

水硬性組成物



(1) 水硬性粉体：

本発明で用いる水硬性粉体とは、水と接触して硬化する粉体であり、例えば、珪酸カルシウム、カルシウムアルミネート、カルシウムフルオロアルミネート、カルシウムサルフォアルミネート、カルシウムアルミノフェライト、リン酸カルシウム、半水又は無水石膏、自硬性を有する生石灰等の各粉体、これらの粉体の2種類以上の混合物粉体等を例示できる。その代表例としては、ポルトランドセメント等の粉体を挙げることができる。水硬性粉体は、一種単独又は二種以上混合して用いることができる。

【0013】

該水硬性粉体は、平均粒径  $10 \sim 40 \mu\text{m}$  程度のものが好ましく、成形体の強度に関する水硬性能の確保上、プレーン比表面積が  $2500 \text{ cm}^2/\text{g}$  以上であることが好ましい。

【0014】

水硬性粉体の配合量は、該水硬性粉体、非水硬性粉体及び成形性改良材の合計量を100重量%として、40～80重量%程度とすることが適当であり、45～55重量%程度とすることが好ましい。水硬性粉体の配合量が少なすぎる場合には、強度、充填率等が低くなり、一方、水硬性粉体の配合量が多くなりすぎると、成形体を得る場合の充填率が低くなり、いずれの場合にも、機械加工時の加工応力に耐えられない等の影響があるので好ましくない。

(2) 非水硬性粉体

本発明で用いる非水硬性粉体とは、単体では水と接触しても硬化することのない粉体であり、アルカリ性若しくは酸性状態、あるいは高圧蒸気雰囲気においてその成分が溶出し、他の既溶出成分と反応して生成物を形成する粉体も含む。非水硬性粉体の具体例としては、水酸化カルシウム粉末、二水石膏粉末、炭酸化カルシウム粉末、スラグ粉末、フライアッシュ粉末、珪石粉末、粘土粉末、シリカフューム粉末等を挙げることができる。非水硬性粉体は、一種単独又は二種以上混合して用いることができる。

【0015】

これら非水硬性粉体は、上記水硬性粉体の平均粒径の  $1/10$  以下の平均粒径

を有することが必要であり、 $1/100$ 以下の平均粒径を有することが好ましい。平均粒径の下限値については、特に限定はなく、本発明の効果を阻害しない範囲であればよいが、通常、水硬性粉体の平均粒径の $1/500$ 程度以上であることが好ましく、これを下回ると流動性が低下して成形性が低下し易い。この様な粒径の非水硬性粉体を用いることによって、成形体の成形時の充填率を高め、得られる成形体の空隙率を減少させることが可能となり、成形体の寸法安定性を向上させることができる。

#### 【0016】

非水硬性粉体の配合量は、水硬性粉体、非水硬性粉体及び成形性改良剤の合計量を100重量%として、10～50重量%程度とすることが適当であり、20～30重量%程度とすることが好ましい。非水硬性粉体の配合量が少なすぎる場合には、充填率が低くなり、一方、非水硬性粉体の配合量が多くなりすぎると、強度及び充填率が低くなり、いずれの場合にも、成形・硬化後の諸物性、例えば、機械的加工時における欠けの発生、寸法安定性に悪影響を及ぼすために好ましくない。機械的強度を考慮すると、充填率が低くなり過ぎないように、非水硬性粉体の配合量を調節することが好ましい。

#### (3) 成形性改良剤：

本発明で用いる成形性改良剤とは、水硬性組成物から成形体を押出成形する際に、型枠と成形体との間の滑り性を向上させ、更に、成形体の異方性を低減し、品質を安定化させる働きをする材料である。例えば、成形性改良剤としては、タルク（含水ケイ酸マグネシウム）、マイカ等の板状物質を使用できる。このような板状物質は、配向性に優れたものであり、成形体表面に滑り性を付与し、ダイスとの抵抗を減少させて、押出成形を容易にする働きをする。更に、成形体の品質の異方性を低減させて、成形体の品質を安定化することができる。

#### 【0017】

成形性改良剤の配合量は、水硬性粉体、非水硬性粉体及び成形性改良材の合計量を100重量%として、10～30重量%程度が適当であり、15～25重量%程度とすることが望ましい。成形性改良剤の配合量が少なすぎる場合には、成形体の滑り性が低下して、成形型枠との抵抗が増大し、成形精度が低下する。更

に、成形品の異方性が大きくなり、機械的強度、寸法安定性等に悪影響を及ぼすので好ましくない。

(4) 加工性改良剤：

加工性改良剤とは、水硬性組成物から形成される成形体の成形性、脱型性、切削・研削性、研削精度等の向上に寄与する性質を有する材料であり、特に、切削・研削性、研削精度の向上に有効な材料である。

---

【0018】

この様な加工性改良剤を含む水硬性組成物によれば、加圧成形時に、加工性改良剤が成形助剤としての機能を発揮することによって成形性が向上し、また、加工性改良剤により、セメント系硬化体のもろさが改良され、得られる成形体が脱型時に何ら損傷を受けることなく脱型され、作業性の向上につながる。また、脆性材料である水硬性組成物から得られる成形体は、切削の際に亀裂型メカニズムの切削状態を呈し、材料の割れ、欠け等が問題となるが、加工性改良剤を配合することによって、得られる成形体に固体材料としての機械加工性を促すための靱性が付与され、成形体の割れ、欠け等を防止することができる。このため、従来切削加工・研削加工等の機械加工が困難であった水硬性組成物から得られた成形体の加工性を金属材料と同レベルまで改良することが可能となり、旋盤等による切削加工、円筒研削機による研削加工を金属材料と同程度に行うことができ、所望の寸法に対して $\mu\text{m}$ オーダーの精密な加工が可能となる。

【0019】

本発明で利用できる加工性改良剤としては、例えば、酢酸ビニル樹脂、酢酸ビニルを含む共重合体樹脂、アクリル樹脂、アクリルを含む共重合体樹脂、スチレン樹脂、スチレンを含む共重合体樹脂、エポキシ樹脂等を例示できる。これらの内で、酢酸ビニルを含む共重合体樹脂としては、酢酸ビニルアクリル共重合体樹脂、酢酸ビニルバオバ共重合体樹脂、酢酸ビニルマレート共重合体樹脂、酢酸ビニルエチレン共重合体樹脂、酢酸ビニルエチレン塩化ビニル共重合体樹脂、酢酸ビニルバオバ3元共重合体樹脂等を例示できる。アクリルモノマーを含む共重合体樹脂としては、アクリル-塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、アクリルスチレン共重合体樹脂、アクリルシリコン共重合体樹脂等を例示できる。スチレ

ンを含む共重合体樹脂としては、スチレンブタジエン共重合体樹脂等を例示できる。これらの加工性改良剤は、一種単独又は二種以上混合して用いることができる。加工性改良剤は、粉末、エマルジョン等の形態として使用でき、粒径は、通常、単一粒径として、 $1\mu\text{m}$ 程度以下のものが好ましい。

#### 【0020】

加工性改良剤の配合量は、水硬性粉体、非水硬性粉体及び成形性改良剤の合計量100重量部に対して、加工性改良剤の固形分量として、2～9重量部程度とすることが好ましく、6～8重量部程度とすることがより好ましい。加工性改良剤の配合量が少なすぎる場合には、切削加工性が悪くなるので好ましくない。一方、加工性改良剤の配合量が多すぎると、成形性は向上するが、研削精度や研削後の寸法安定性が低下するので好ましくない。

#### (5) 増粘剤：

増粘剤とは、水に溶解して粘着性を発現する材料であり、水硬性粉体と非水硬性の粒子間の結合力を高め、成形後の形状の維持、保水性の保持、密実な硬化体形成等に有効な成分である。

#### 【0021】

本発明で利用できる増粘剤としては、例えば、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等を例示できる。増粘剤の使用量は、水硬性粉体、非水硬性粉体及び成形性改良剤の合計量100重量部に対して、0.5～5重量部程度とすることが適当であり、3～4重量部程度とすることが好ましい。増粘剤の配合量が少なすぎる場合には、押出成形品の端部のひび割れ、表面の肌荒れ等成形性に悪影響を与え易く、一方、増粘剤が多すぎると、硬化後の収縮量の増大等、製品の寸法安定性を低下させ易いので好ましくない。

### 成形体の製造方法

#### (1) 成形方法：

上記した水硬性組成物を用いて成形体を製造するには、まず、上記各成分に必要な応じて水を加えて混合し、これを押出成形する。

#### 【0022】

水の配合量は、水硬性粉体、非水硬性粉体及び成形性改良剤の合計量100重

量部に対して、10～30重量部程度とすることが適当であり、20～25重量部程度とすることが好ましい。水の配合量が少なすぎる場合には、成形が困難となり、成形体の表面にひび割れ等が発生しやすく、成形、硬化後の成形体の機械的物性も低下し易いので好ましくない。一方、水の配合量が多すぎると、成形時に形状を維持することが困難となり、また、成形硬化後の硬化体の収縮が生じ易く、寸法安定性が低下するので好ましくない。

#### 【0023】

混合方法については、特に限定はなく、水硬性組成物の各成分を均一に混合できればよいが、水硬性粉体と該水硬性粉体の1/10以下の平均粒径を有する非水硬性粉体を含む組成物を均一に混合するためには、強力な剪断力を加えることができる混合方法を採用することが好ましく、例えば、ニーダー等を用いて混練すればよい。この様な剪断力の高い混合機を用いて混合することによって、混合に要する時間を短縮することができる。

#### 【0024】

更に、成形時の混合物のハンドリングを良好にするために、混合後、成形する形状に適した大きさに造粒しても良い。造粒方法としては、転動造粒法、圧縮造粒法、攪拌造粒法等の公知の方法を採用すればよい。

#### 【0025】

前述した特定の配合の水硬性組成物は、優れた押出成形性を有するものであり、常法に従って押出成形を行うことによて、容易に所定の形状の成形体とすることができる。

#### 【0026】

例えば、押出成形法の一例として、ニーダーで混合・混練した材料を押出機に投入し、真空ポンプで材料を脱気しながら、押出圧力 $30\text{ kg/cm}^2 \sim 100\text{ kg/cm}^2$ で押出成形すればよい。

#### (2) 養生硬化方法：

加圧成形後、型から取り出して、十分な強度を有する硬化体となるまで、養生して、硬化させる。養生方法としては、そのまま室温中に放置しても良く、或いは、蒸気養生等を行っても良いが、特に、オートクレーブ中で養生することが好

ましい。また、硬化体を形成するための水量が欠如又は不足している場合には、蒸気養生を行うことが好ましい。

【0027】

オートクレーブ養生は、飽和蒸気圧  $7.15 \text{ kg/cm}^2$  以上、 $165^\circ\text{C}$  以上で行うことが好ましく、飽和蒸気圧  $9.10 \text{ kg/cm}^2$  以上で行うことがより好ましい。養生時間は養生温度によって異なるが、例えば、 $175^\circ\text{C}$  で養生する場合には、通常、5～15時間程度養生すればよい。なお、加圧成形後、オートクレーブ養生開始前に圧縮強度で  $5 \text{ N/mm}^2$  程度以上となっていることが好ましい。オートクレーブ養生開始までに十分な強度が発現していない場合には、オートクレーブ養生時に成形体の爆裂等が発生する可能性があるので好ましくない。

【0028】

また、蒸気養生は、例えば、 $60^\circ\text{C}$  程度の温度で10～24時間程度行えばよい。

【0029】

以上の方法で得られる成形体は、成形性、脱型性、切削性、研削性、研削精度等の特性が良好であり、種々の形状に容易に成形、加工できる。本発明によれば、この様な成形体の表面に、金属皮膜又は金属化合物皮膜を形成することによって、該成形体の表面硬度を向上させて、該成形体に耐摩耗性を付与することができる。更に、形成する皮膜の種類に応じて、電磁波遮蔽性、光学特性、熱遮蔽性、装飾性等の各種特性も付与できる。

【0030】

金属皮膜又は金属化合物皮膜の形成方法については、特に限定はなく、公知の各種の方法を適用できる。この様な方法としては、例えば、湿式めっき、溶射めっき、真空蒸着、スパッタリング、化学蒸着、イオンプレーティング、活性化反応性蒸着法（ARE法）等を例示できる。

【0031】

金属皮膜又は金属化合物皮膜は、採用する方法に応じて、常法に従って形成すればよく、皮膜の種類についても、特に限定はなく、公知の方法で形成可能な金

属皮膜又は金属化合物皮膜から、使用目的に応じて適宜種類を決めればよい。金属化合物皮膜としては、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属ホウ化物等の皮膜を例示できる。皮膜の膜厚についても特に限定はなく、使用目的に応じて、適宜選択すればよい。

【0032】

例えば、湿式めっき法によって、めっき皮膜を形成するには、水硬性組成物成形体の表面に導電性を与えるために無電解めっきを行い、次いで、電気めっきを行えばよい

無電解めっきは、常法に従って行うことができ、例えば、センシタイザー-アクチベーター法、キャタリスト法等の公知の方法によって、成形体の表面に無電解めっき用の触媒を付与し、無電解銅めっき液、無電解ニッケルめっき液などの公知の無電解めっき液を用いて、無電解めっき皮膜を形成すればよい。無電解めっき皮膜の厚さについては、特に限定的ではないが、例えば、適度の導電性を付与するために、 $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 程度とすればよい。

【0033】

次いで、電気めっき法によってめっき皮膜を形成する。電気めっき液の種類については特に限定はなく、公知の電気めっき液から目的に応じて適宜選択して使用すればよく、例えば、ニッケルめっき液、銅めっき液等を用いることができる。

【0034】

通常、無電解めっき皮膜は膜厚が薄いので、一度に高電流密度で電気めっきを行うことは避けることが好ましく、例えば、 $0.5 \text{ A/dm}^2$ 程度の比較的低い電流密度で銅めっき皮膜又はニッケルめっき皮膜を $1 \sim 3 \mu\text{m}$ 程度形成し、これを下地メッキとして、例えば、ニッケルめっき皮膜等を $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度形成することが好ましい。また、必要に応じて、 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度の厚さのクロムめっき皮膜等を最上層に形成することができる。

【0035】

また、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属ホウ化物等の金属化合物の皮膜は、例えば、火炎溶射、プラズマ溶射、爆裂溶射等の溶射法によって、公知

の条件に従って形成することができる。

#### 【0036】

##### 【発明の効果】

本発明の金属皮膜又は金属化合物皮膜を有する水硬性組成物の成形体は、従来の水硬性組成物の成形体と比較して高い表面硬度を有するために、耐摩耗性が良好である。しかも、成形性、脱型性、切削性、研削性、研削精度等の特性も優れており、種々の形状に容易に成形、加工することができる。さらに、皮膜の種類を選択することによって、導電性、電磁波遮蔽性、光学特性、熱遮蔽性、装飾性等の各種特性を付与でき、電子機械部品への適用も可能である。

#### 【0037】

このため、本発明によれば、耐摩耗性が要求される部位にも適用可能であって、しかも、導電性、電磁波遮蔽性、光学特性、熱遮蔽性、装飾性等の各種特性を有する水硬性組成物の成形体を安価に製造することができる。

#### 【0038】

##### 【実施例】

以下に、本発明を実施例に基づいて説明する。

#### 【0039】

##### （実施例1）

図1は本発明のめっき層を有する水硬性組成物成形体の断面図を示すものであり、図中、1は水硬性組成物成形体、2は触媒層（パラジウム）、3は無電解めっき方法で形成したニッケル層、4は電気めっき法によって形成した下地ニッケルめっき層、5は電気めっき法によって形成したニッケルめっき層を示す。以下に、この硬化体の製造方法を示す。

#### 【0040】

水硬性粉体としてのポルトランドセメント（平均粒径約 $15\mu\text{m}$ ）80重量部、非水硬性粉体としてのシリカヒューム（平均粒径約 $0.2\mu\text{m}$ ）10重量部、成形性改良剤としてのタルク10重量部、加工性改良剤としてのアクリル樹脂10重量部、及び増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース2重量部を含む水硬性組成物に、20～30重量部の水を添加し、ニーダーにより混合した。



【0041】

この混合物を、真空ポンプ用いて脱気しながら、押出成型機により、圧力  $100 \text{ kg/cm}^2$  で  $30 \times 30 \times 500 \text{ mm}$  に成形し、 $50^\circ\text{C}$ /時間の昇温速度で  $175^\circ\text{C}$ 、 $9.1$  気圧まで昇温させ、 $175^\circ\text{C}$ 、 $9.1$  気圧で 7 時間保持した後、3 時間で大気圧まで戻すことによって、オートクレーブ養生を行った。養生後、 $10 \text{ mm}$  幅に切断し、 $30 \times 30 \times 10 \text{ mm}$  の成形体 1 を得た。

【0042】

無電解めっき用触媒溶液として、キャタライザー（ズズイオンとパラジウムイオンを混合した溶液）を用い、上記成形体 1 をキャタライザー溶液中に室温で 5 分間浸漬し、水洗した後、硫酸水溶液に浸漬して、成形体 1 の表面部分（ $30 \times 30 \text{ mm}$ ）に無電解ニッケルめっき用触媒としてパラジウム 2 を付与した。

【0043】

次いで、この成形体 1 を無電解ニッケルめっき浴（硫酸ニッケル、クエン酸ナトリウム、亜リン酸ナトリウム及びアンモニアを含有する水溶液）に  $30^\circ\text{C}$  で 5 分間浸漬して、成形体表面に厚さ  $0.5 \mu\text{m}$  の無電解ニッケル層 3 を形成した。

【0044】

続いて、電気ニッケルめっき液（硫酸ニッケル、塩化ニッケル及びホウ酸を含有する水溶液）を用い、陰極電流密度  $0.5 \text{ A/dm}^2$  で電気ニッケルめっきを行って厚さ  $2 \mu\text{m}$  の下地ニッケルめっき層 4 を形成し、更に、同じ電気ニッケルめっき液を用いて陰極電流密度で  $1 \text{ A/dm}^2$  で電気めっきを行って厚さ  $15 \mu\text{m}$  のニッケルめっき層 5 を形成した。

【0045】

（実施例 2）

実施例 1 と同様の方法によって、水硬性組成物成形体 1 の表面に、パラジウム触媒層 2、無電解ニッケル層 3、電気めっき法による下地ニッケルめっき層 4、電気めっき法によるニッケルめっき層 5 を形成した。

【0046】

その後、ニッケルめっき表面に、クロムめっき液（クロム酸  $175 \text{ g/l}$  及び硫酸  $0.7 \text{ g/l}$ ）を用いて、液温  $60^\circ\text{C}$  で、 $50 \text{ A/dm}^2$  の陰極電流密度で

10分間めっきを行い、厚さ20 $\mu$ mの硬質クロム層6を形成した。

【0047】

この様にして得られた成形体の断面図を図2に示す。

【0048】

(実施例3)

実施例1と同様にして水硬性組成物成形体1を製造した後、該成形体1の表面に、爆裂溶射法によってAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とTiO<sub>2</sub>の混合物からなる被覆層7を形成した。

【0049】

形成された皮膜は、溶融点1700℃以上、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:TiO<sub>2</sub>(重量比)=4:1の膜厚200 $\mu$ mの酸化物皮膜であった。

表面硬度試験:

実施例1~3で得られた成形体について、ビッカースかたさ試験によって表面硬度を測定した結果を下記表1に示す。なお、比較として、めっき皮膜を形成していない水硬性組成物の成形体の表面硬度も表1に記載する。

【0050】

表1

	表面処理方法	表面硬度(HV)
実施例1	ニッケルめっき	520
実施例2	ニッケルめっき+クロムめっき	940
実施例3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub>	1150
比較例	無処理	40

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1においてニッケルめっき皮膜を形成した成形体の断面図。

【図2】実施例2においてニッケルめっき皮膜とクロムめっき皮膜を形成した成形体の断面図。

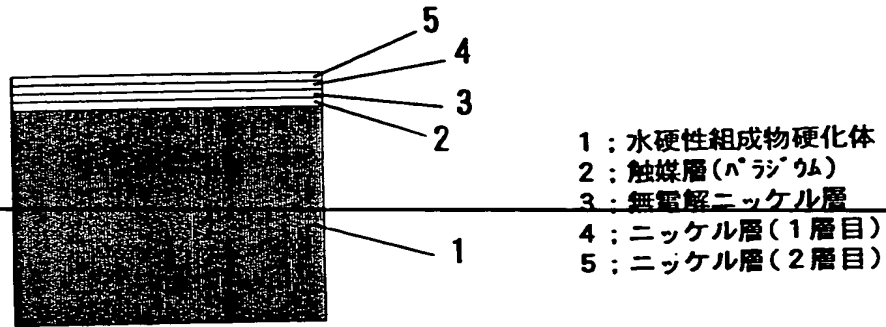
【図3】実施例3においてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とTiO<sub>2</sub>の混合物からなる被覆層を形成した成形体の断面図。

【符号の説明】

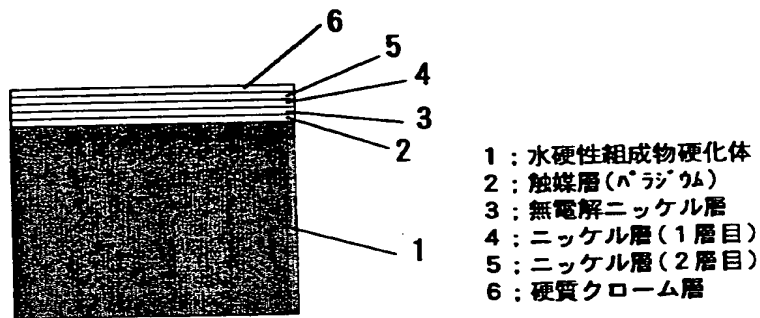
- 1 水硬性組成物の硬化体
  - 2 触媒層
  - 3 無電解ニッケルめっき層
  - 4 電気ニッケルめっき層
  - 5 電気ニッケルめっき層
  - 6 クロムめっき層
- 
- 7  $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{TiO}_2$ の混合物からなる被覆層

【書類名】 図面

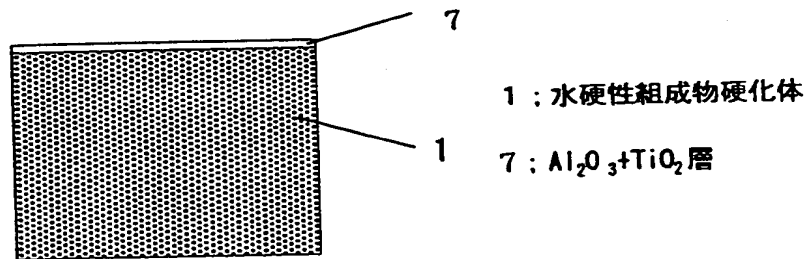
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】水硬性組成物から得られる硬化体に、機械加工性能と耐摩耗性を同時に付与し、耐摩耗性が要求される部位にも適用可能であって、しかも成形加工が容易な水硬性組成物成形体を提供する。

【解決手段】水硬性粉体、該水硬性粉体の平均粒径の  $1/10$  以下の平均粒径を有する非水硬性粉体、成形性改良剤、加工性改良剤及び増粘剤を含む水硬性組成物を押出成形し、養生硬化させて得られた成形体の表面に、金属皮膜又は金属化合物皮膜を設けてなる水硬性組成物成形体。

【選択図】図 1

特平 11-19900

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000183266]

1 変更年月日 1994年10月14日

---

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都千代田区神田美土代町1番地

氏 名 住友大阪セメント株式会社